

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216392

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 7/08				
	1/04			
	1/72			
C 2 3 G 1/02		9352-4K		
H 0 1 L 21/304	3 4 1 L			

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-24850

(22) 出願日 平成6年(1994)1月26日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 毛塚 健彦

大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 板野 充司

大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 久保 元伸

大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 弁理士 田村 巖

(54) 【発明の名称】 洗浄剤及び洗浄方法

(57) 【要約】

【目的】 特定の構造を有する界面活性剤を特定の組成で用いることにより極めて顕著な微粒子付着防止効果を有するシリコンウエハ等の表面の洗浄剤及びこれを用いたシリコンウエハ等の表面の洗浄方法を提供する。

【構成】 0.1~4重量%のフッ化水素酸、50~1500ppm濃度の下記一般式(1)の界面活性剤又は50~10000ppm濃度の下記一般式(2)若しくは(3)の界面活性剤、残部が水よりなることを特徴とする洗浄剤及びこれを用いたシリコンウエハ等の表面の洗浄方法。

$$RfCOONH_4 \quad (1)$$

(式中R fは炭素数5~9の含フッ素炭化水素基を示す。)

$$Rf'O(CH_2CH_2O)_nR \quad (2)$$

$$Rf'(CH_2CH_2O)_nR \quad (3)$$

(式中R f'は炭素数5~15の含フッ素炭化水素基、Rは水素又は炭素数1~4のアルキル基、nは5~20を示す。)

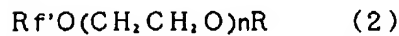
BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.1～4重量%のフッ化水素酸、50～1500 ppm濃度の下記一般式(1)の界面活性剤又は50～10000 ppm濃度の下記一般式(2)若しくは(3)の界面活性剤、残部が水よりなることを特徴とする洗浄剤。



(式中Rfは炭素数5～9の含フッ素炭化水素基を示す。)



(式中Rf'は炭素数5～15の含フッ素炭化水素基、Rは水素又は炭素数1～4のアルキル基、nは5～20を示す。)

【請求項2】 一般式(1)の界面活性剤の濃度が200～600 ppmである請求項1の洗浄剤。

【請求項3】 一般式(2)又は(3)の界面活性剤の濃度が300～5000 ppmである請求項1の洗浄剤。

【請求項4】 フッ化水素酸の濃度が0.2～1.5重量%である請求項1の洗浄剤。

【請求項5】 一般式(1)の界面活性剤がC<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONH<sub>4</sub>である請求項1の洗浄剤。

【請求項6】 一般式(2)の界面活性剤がC<sub>9</sub>F<sub>17</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>CH<sub>3</sub>(mは5～20)である請求項1の洗浄剤。

【請求項7】 請求項1のフッ化水素酸と共に、又はこれに代えて、過酸化水素、塩酸、硝酸、酢酸、硫酸及びリン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を用いることを特徴とする洗浄剤。

【請求項8】 シリコンウエハ表面を洗浄するに際して、請求項1～7に記載の洗浄剤を用いることを特徴とするシリコンウエハ表面の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体装置の製造工程において、シリコンウエハ等の半導体基板の表面を洗浄にする洗浄剤及び洗浄方法に関する。詳しくはシリコンウエハ等の表面の微粒子による汚染を防止する効果に優れた洗浄剤及び洗浄方法に関する。更に詳しくは、シリコンウエハ等の表面に存在する通常10 Å程度の厚さの自然酸化膜を除去すると共に、洗浄液中に存在する微粒子による汚染を防止する洗浄剤及び洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコン単結晶からなる半導体基板(ウエハ)上にLSIを形成する半導体集積回路装置の製造工程では、基板表面に付着している有機物、金属類等の微粒子及び自然酸化膜を除去したりするために種々の薬液を用いたウェット洗浄処理が行われる。ウェット洗浄処理に使用する薬液としては硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)-過酸化

水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)水溶液、塩酸(HCl)-過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)水溶液あるいはフッ化水素酸(HF)-過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)水溶液、フッ化水素酸(HF)-硝酸(HNO<sub>3</sub>)-酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)水溶液、アンモニア(NH<sub>4</sub>OH)-過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)水溶液、希フッ化水素酸水溶液を用いた液等が一般に使用されている。しかしこれらウェット洗浄処理において特に希フッ化水素酸及びそれを含む混合液では自然酸化膜を除去した後に活性なSi基板表面がでるために粒子が基板表面に非常に付着しやすい。基板表面に付着した粒子は配線ショートなどを起こし、半導体集積回路装置の製品歩留まりを直接悪化させるので、付着粒子数は最小限に止めなければならない。基板表面に粒子が付着するのを防止するために、従来は洗浄液を循環濾過させるなどして、洗浄液中に含まれる粒子を最小限にする方法がとられている。

【0003】ところが集積回路の微細化に伴い、上記洗浄液にはさらに高い清浄度が求められているにもかかわらず、ウエハプロセスの増加やウエハの大口径化により、洗浄処理槽に持ち込まれる異物はむしろ増加する傾向にある。

【0004】このような観点から例えば特開平3-53083号にはフッ化水素酸等の水溶液に、炭素数が5～8の短分子長アニオン型界面活性剤を添加することの特徴とする半導体素子の金属汚染を防止する方法が記載されている。しかしこの方法で用いられる界面活性剤は、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>COOH、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>SO<sub>3</sub>H、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>COOH、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>SO<sub>3</sub>H(xは4～7の整数、yは9～15の整数)で表されるカルボン酸もしくはスルホン酸又はその塩類とあるだけで、それ以上の詳しい説明はなく、その塩類については全く記載がない。そして表2に実施例で使用した酸として炭素数5～7のカルボン酸もしくはスルホン酸の記載があるのみである。又、この方法ではフッ化水素酸等の一般的な濃度についての記載はないが、実施例では6%HF、5%HFとかなり高濃度のものが用いられている。

【0005】また特開平5-138142号には溶液中にある微粒子のゼータ電位(表面電位)を制御できる物質を、該溶液中に10<sup>-7</sup>～25 vol%の範囲の添加濃度で添加することにより、溶液中にある被吸着体である前記微粒子の付着を防止あるいは低減することの特徴とする液中微粒子付着制御法についての技術が記載され、半導体ウエハ等の表面に微粒子が付着するのを防止あるいは低減させる洗浄法が示されている。しかし上記ゼータ電位を制御できる物質とは分子中に親水性の基と疎水性の基を持つ物質等の極めてあいまいな表現であり、その具体例として第4欄にアルコール、グリコール、アミン、アミド、アミノアルコール、アルデヒド、有機酸、エステル、ケトン及び非イオン界面活性剤等の物質と記載されているものである。そして実施例3において含フ

ッ素カルボン酸が記載されているだけで、またこれをフッ化水素酸（以下、HFということがある）中に添加する記載はない。

【0006】更に特開平5-67601号にも上記特開平5-138142号と極めて類似した技術が記載され、後者の微粒子の付着が異物の付着となっている以外は殆ど同内容の技術が示されているが、そのゼータ電位を制御できる物質については全く同一である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はこれら従来の技術において明確に認識されていない、特定の構造を有する界面活性剤を特定の組成で用いることにより極めて顕著な微粒子付着防止効果を有するシリコンウエハ等の表面の洗浄剤及び洗浄方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は0.1~4重量%のフッ化水素酸、50~1500ppm濃度の下記一般式(1)の界面活性剤又は50~10000ppm濃度の下記一般式(2)若しくは(3)の界面活性剤、残部が水よりなることを特徴とする洗浄剤及びこれを用いた洗浄方法に係る。

【0009】 $RfCOONH_4$  (1)

(式中Rfは炭素数5~9の含フッ素炭化水素基を示す。)

$Rf'O(CH_2CH_2O)nR$  (2)

$Rf'(CH_2CH_2O)nR$  (3)

(式中Rf'は炭素数5~15の含フッ素炭化水素基、Rは水素又は炭素数1~4のアルキル基、nは5~20を示す。)

【0010】また本発明は上記のフッ化水素酸と共に、又はこれに代えて、過酸化水素、塩酸、硝酸、酢酸、硫酸及びリン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を用いることを特徴とする洗浄剤及びこれを用いた洗浄方法に係る。

【0011】本発明で用いられる上記特定の界面活性剤およびそれを含む特定組成からなる洗浄剤は前記特開平3-53083号、特開平5-138142号及び同5-67601号には具体的に開示のないものであり、しかも同公報に開示のある遊離のカルボン酸タイプのものに比し、本発明の特定の構造を有する界面活性剤を特定の組成で使用する場合、格段に優れた微粒子付着防止効果を有する。

【0012】本発明において用いられる一般式(1)の界面活性剤の例としては、例えば

$Cx F_2 x_1 (CH_2)_y COONH_4$

$Cx F_2 x_1 (CH_2)_y COONH_4$

$HCx F_2 x (CH_2)_y COONH_4$

( $x=5\sim9$ ,  $y=0\sim2$ )

で表される化合物を挙げることができる。更に具体的に

は $C_6 F_{11} COONH_4$ 、 $C_8 F_{17} COONH_4$ 、 $C_9 F_{19} COONH_4$ 、 $C_6 F_{11} COONH_4$ 、 $C_8 F_{17} COONH_4$ 、 $C_9 F_{19} COONH_4$ 、 $H(CF_2)_5 COONH_4$ 、 $H(CF_2)_6 COONH_4$ 、 $H(CF_2)_7 COONH_4$ 、 $H(CF_2)_8 COONH_4$ 、 $H(CF_2)_9 COONH_4$ 等が挙げられる。

【0013】本発明において用いられる一般式(2)の界面活性剤の例としては例えば

$Cp F_2 p_1 O(CH_2CH_2O)qH$

$Cp F_2 p_1 O(CH_2CH_2O)qC r H_2 r_1$

10  $Cp F_2 p_1 O(CH_2CH_2O)qH$

$Cp F_2 p_1 O(CH_2CH_2O)qC r H_2 r_1$

( $p=5\sim15$ ,  $q=5\sim20$ ,  $r=1\sim4$ )

で表される化合物を挙げることができる。更に具体的には $C_6 F_{11} O(CH_2CH_2O)qCH_3$ 、 $C_8 F_{17} O(CH_2CH_2O)qCH_3$ 、 $C_8 F_{17} O(CH_2CH_2O)qH$ 、 $C_8 F_{17} O(CH_2CH_2O)qCH_3$ 、 $C_8 F_{17} O(CH_2CH_2O)qC H_2$ 、 $C_8 F_{17} O(CH_2CH_2O)qH$ 等が挙げられる。qは平均値17である。

【0014】本発明において用いられる一般式(3)の界面活性剤の例としては例えば

$Cp F_2 p_1 (CH_2CH_2O)qH$

$Cp F_2 p_1 (CH_2CH_2O)qC r H_2 r_1$

$Cp F_2 p_1 (CH_2CH_2O)qH$

$Cp F_2 p_1 (CH_2CH_2O)qC r H_2 r_1$

( $p=5\sim15$ ,  $q=5\sim20$ ,  $r=1\sim4$ )

で表される化合物を挙げることができる。更に具体的には $C_6 F_{11} (CH_2CH_2O)qCH_3$ 、 $C_8 F_{17} (CH_2CH_2O)qCH_3$ 、 $C_8 F_{17} (CH_2CH_2O)qH$ 、 $C_8 F_{17} (CH_2CH_2O)qCH_3$ 、 $C_8 F_{17} (CH_2CH_2O)qC H_2$ 、 $C_8 F_{17} (CH_2CH_2O)qH$ 等が挙げられる。qは平均値17である。

【0015】本発明において界面活性剤の添加量は、界面活性剤が一般式(1)の化合物の場合は、洗浄剤中の濃度として50~1500ppm、好ましくは200~600ppmである。又、一般式(2)もしくは(3)の化合物の場合は、洗浄剤中の濃度として50~10000ppm、好ましくは300~5000ppmである。上記濃度未満では微粒子付着防止効果がなく、上記濃度を越えても効果の向上が見られず寧ろ溶解しなくなる傾向があり、溶解しない界面活性剤がウエハ表面等に付着する。

【0016】本発明においてフッ化水素酸の濃度は洗浄剤中、0.1~4重量%、好ましくは0.2~1.5重量%である。上記濃度未満では自然酸化膜の除去に時間がかかり、また上記濃度を越えると粒子付着防止効果がなくなる傾向にある。

【0017】本発明に係る洗浄剤において、シリコンウエハの表面から金属汚染物質を除去する必要がある場合にはフッ化水素酸と共に、又はこれに代えて過酸化水素を添加することもできる。この他、塩酸、硝酸、酢酸、

硫酸又はリン酸を使用することもできる。使用量としては例えば洗浄剤中0.1～30重量%程度が好ましい。

【0018】本発明において一般式(1)の化合物のうち特に $C_6F_{13}COONH_4$ が好ましく、一般式(2)の化合物のうち $C_6F_{17}O(CH_2CH_2O)_mCH_3$  (mは5～20である)、特にm(平均値)=17の化合物が好ましい。

【0019】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて説明する。

【0020】実施例1

4インチシリコンウエハの自然酸化膜を0.5%HF水溶液で除去し、超純水でリンスした。このシリコンウエ\*

\*ハ5枚を0.5%のHF水溶液に標準微粒子として粒径約0.6 $\mu$ mのポリスチレンラテックスを微粒子数が10<sup>3</sup>個/mlになるように添加し、さらに表1に示す各種の界面活性剤を所定量添加して調合した処理液の中に10分間浸漬した。その後超純水でリンスし乾燥した後、レーザー表面検査装置(日立電子エンジニアリング製、LS-5000)を使つてシリコンウエハ表面に付着した微粒子数を測定した。その微粒子数の平均値を表1に示す。又、実施例と同様の操作で調製した比較処理液での結果も表1に示す。

【0021】

【表1】

実施例1 No.	界面活性剤		付着粒子数
	種 類	濃度 (ppm)	
1	$C_6F_{13}COONH_4$	200	200
2	$C_6F_{13}COONH_4$	50	400
3	同 上	100	300
4	同 上	200	150
5	同 上	300	90
6	同 上	600	120
7	同 上	1000	200
8	同 上	1500	250
9	同 上	2000	280
10	同 上	3000	200
11	$C_6F_{17}COONH_4$	200	60
比較	添加なし	—	10000以上

【0022】比較例1

表2に示す界面活性剤を用いた以外は実施例1と同様に行って、シリコンウエハ表面に付着した微粒子数を測定

した。結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

比較例1		界面活性剤		付着粒子数
No.	種 類	濃度 (ppm)		
1	$C_6F_{13}COOH$	200		1650
2	$C_7F_{13}COOH$	50		1400
3	同 上	100		710
4	同 上	200		580
5	同 上	300		480
6	同 上	600		510
7	同 上	1000		500
8	同 上	1500		510
9	同 上	2000		570
10	同 上	3000		530
11	$C_6F_{17}COOH$	200		410
12	$C_7H_{13}COOH$	300		10000以上
13	同 上	600		8700

【0024】実施例2

20\*した微粒子数を測定した。結果を表3に示す。

表3に示す界面活性剤及び希フッ化水素酸を用いた以外

【0025】

は実施例1と同様に行って、シリコンウエハ表面に付着\*

【表3】

実施例2		界面活性剤		希HF濃度	付着粒子数
No.	種 類	濃度 (ppm)		(wt%)	
1	$C_7F_{13}COONH_4$	300		0.25	75
2	同 上	300		0.50	90
3	同 上	300		0.75	150
4	同 上	300		1.50	280
5	同 上	300		3.00	350

【0026】実施例3

した微粒子数を測定した。結果を表4に示す。

表4に示す界面活性剤(mの平均値17)を用いた以外

【0027】

は実施例1と同様に行って、シリコンウエハ表面に付着

【表4】

実施例3 No.	界面活性剤		付着粒子数
	種 類	濃度 (ppm)	
1	$C_8F_{17}O(CH_2CH_2O)_mCH_3$	50	950
2	同 上	100	600
3	同 上	200	390
4	同 上	300	220
5	同 上	600	170
6	同 上	1000	150
7	同 上	1500	150
8	同 上	2000	160
9	同 上	3000	150
10	同 上	10000	140
11	同 上	50000	140
12	同 上	100000	150

【0028】

\*微粒子付着防止効果を有するシリコンウエハ等の表面の

【発明の効果】本発明においては特定の構造を有する界 20 洗浄剤及び洗浄方法が得られる。  
面活性剤を特定の組成で用いることにより極めて顕著な\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/308

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**